



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 25 031 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 25 031.5  
㉑ Anmeldetag: 29. 7. 92  
㉒ Offenlegungstag: 3. 2. 94

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 B 67/20**  
C 09 D 17/00  
C 08 K 9/02  
C 08 K 9/04  
C 03 C 17/28  
C 04 B 41/00  
C 04 B 33/14  
A 61 K 7/00  
// C09C 3/06,3/08

DE 42 25 031 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Hetzenegger, Josef, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Schmid, Raimund, Dr., 6730 Neustadt, DE; Mronga,  
Norbert, Dr., 6915 Dossenheim, DE; Henning, Georg,  
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

- ㉖ Glanzpigmente auf Basis mit organischen Pigmenten beschichteter, plättchenförmiger Substrate
- ㉗ Glanzpigmente auf Basis mit organischen Pigmenten beschichteter, plättchenförmiger Substrate, bei denen das organische Pigment direkt auf die Substratoberfläche aufgebracht ist, wobei als organische Pigmente Phthalocyanine, Metallphthalocyanine und Thioindigoverbindungen ausgeschlossen sind, sowie deren Herstellung und Verwendung.

DE 42 25 031 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Glanzpigmente auf Basis mit organischen Pigmenten beschichteter, plättchenförmiger Substrate, bei denen das organische Pigment direkt auf die Substratoberfläche aufgebracht ist, wobei als organische Pigmente Phthalocyanine, Metallphthalocyanine und Thioindigoverbindungen ausgeschlossen sind.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Glanzpigmente sowie ihre Verwendung zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Glanz- oder Effektpigmente werden in zunehmendem Maße in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststoffeinfärbung, in Druck-, Anstrich-, insbesondere Sicherheitsfarben sowie in der Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten, ausgerichteten metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Art der Pigmentteilchen spricht man auch von Metalleffektpigmenten (z. B. Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen) oder Perlglanzpigmenten (z. B. auf Basis metalloxidbeschichteter Glimmer wie Muskovit, Phlogopit und Biotit, Talkum oder Glas).

Die Glanzpigmente können durch Beschichtung der Ausgangssubstrate mit dünnen Filmen aus hochbrechenden Oxiden wie Chrom(III)oxid, vor allem Eisenoxid und Titanoxid mehrphasig aufgebaut sein. Durch Interferenz und gegebenenfalls Absorption ergibt sich in diesen Fällen in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht eine Vielzahl von Farbtonvariationen; man nennt diese Pigmente auch Interferenzpigmente.

Durch die gerichtete Reflexion des einfallenden Lichtes an den plättchenförmigen Pigmentteilchen zeigen die z. B. in Lack ausgerichteten beschichteten Glanzpigmente Goniochromatizität, d. h. der Farbeindruck (Helligkeit und/oder Farbton und/oder Farbsättigung) ihrer Lackierung ändert sich in Abhängigkeit vom Belichtungs- bzw. Betrachtungswinkel. Diese Effekte lassen sich auf ein kompliziertes Zusammenspiel von Reflexion und Transmission des auftreffenden Lichts zurückführen, wobei dessen Farbe durch an den Pigmentteilchen hervorgerufene Phänomene wie Interferenz an dünnen Schichten und Absorption an farbigen Zentren verändert werden kann.

Als farbige Zentren kommen dabei neben gefärbten, anorganischen Oxiden wie Eisen(III)-, Chrom(III)- und Cobalt(II)oxid auch organische Farbmittel in Betracht, die den Vorteil haben, daß durch Variation ihrer chemischen Struktur für das beschichtete Glanzpigment eine deutlich größere Vielfalt an Farbnuancen möglich ist.

Da die meist geringe Affinität organischer Farbmittel zu anorganischen, insbesondere oxidischen Oberflächen zu Problemen bezüglich der Haftfestigkeit des organischen Belags führen kann, werden zur Herstellung organisch beschichteter Glanzpigmente vielfach Haftvermittler, wie Harz-Bindemittelsysteme (EP-A-403 432), anionische Polymere und Chromsalze (US-A-4 755 229) oder Aluminiumhydroxid (DE-A-24 29 762) eingesetzt. Die Verwendung dieser Hilfsmittel ist jedoch in verschiedener Hinsicht nachteilig. Die meist polymeren Bindemittel verursachen in der Regel eine Abtrübung des Pigments und können, da sie zumindest teilweise in organischen Solventien löslich sind, bei der Einarbeitung des beschichteten Pigments in das jeweilige Anwendungsmedium eine Ablösung der organischen Schicht nicht verhindern. Der Einsatz von Metallsalzen ist auf Farbmittel beschränkt, die mit Metallkationen stabile, unlösliche Komplexe bilden.

Schließlich ist es auch bekannt, organische Pigmente ohne Zuhilfenahme eines Haftvermittlers direkt auf die Substratoberfläche aufzubringen. So ist in der DE-A-35 36 168 ein Verfahren beschrieben, bei dem Küpenfarbstoffe, speziell 4-Methyl-6-chlor-6'-methoxythioindigo, als Leukofarbstoff alkalisch gelöst werden und aus dieser Lösung während der Oxidation zum Farbstoff auf das Substrat aufgefällt werden.

Weiterhin ist es aus der DE-A-40 09 567 bekannt, Phthalocyanin- oder Metallphthalocyaninpigmente durch Wasserzugabe aus konzentrierter Schwefelsäure auf silikatischem Substrat abzuscheiden.

Auch diese Verfahren bzw. die so beschichteten Pigmente weisen Nachteile auf. Entweder ist man auf die Verwendung reversibel reduzierbarer organischer Pigmente (Küpenfarbstoffe) beschränkt, oder es können nur Glanzpigmente mit blau-grüner Absorptionsfarbe hergestellt werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, mit organischen Pigmenten beschichtete Glanzpigmente bereitzustellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und sich insgesamt durch gute Anwendungseigenschaften auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Glanzpigmente gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Substratteilchen in einer Lösung des organischen Pigments dispergiert und dieses anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels, in dem das organische Pigment weitgehend unlöslich ist, direkt auf die Oberfläche der Substratteilchen auffällt.

Außerdem wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten sind die organischen Pigmente direkt ohne Verwendung eines Haftvermittlers auf die Substratoberfläche aufgebracht.

Prinzipiell eignen sich alle organischen Pigmente, die in einem Lösungsmittel unzerstört löslich sind, in dem das anorganische Substrat ungelöst bleibt.

Beispielsweise sind alle Monoazo-, Disazo-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthran-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Pyranthron- und Triphenylmethanpigmente und deren Metallkomplexe, soweit existent, geeignet.

Besonders geeignet sind Pigmente, die im Farbstoffgerüst eine Amino- oder Amidgruppe enthalten, wie aminosubstituierte Anthrachinonpigmente, Anthrapyrimidin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron- und Isoindolinpigmente.

Im einzelnen seien aus den verschiedenen Reihen folgende Pigmente beispielhaft aufgeführt:

- Monoazopigmente:  
C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 36, 67; C.I. Pigment Red 3, 48 : 4, 52 : 2, 251, 112, 170; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151, 154; 5
- Disazopigmente:  
C.I. Pigment Red 144, 166; C.I. Pigment Yellow 12, 17, 83, 113;
- Anthrachinonpigmente:  
C.I. Pigment Yellow 147; C.I. Pigment Red 177; 10
- Anthrapyrimidinpigmente:  
C.I. Pigment Yellow 108;
- Chinacridonpigmente:  
C.I. Pigment Red 122, 202, 207; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente:  
C.I. Pigment Yellow 138; 15
- Diketopyrrolopyrrolpigmente:  
C.I. Pigment Red 254;
- Dioxazinpigmente:  
C.I. Pigment Violet 23, 37; 20
- Flavanthronpigmente:  
C.I. Pigment Yellow 24;
- Idanthronpigmente:  
C.I. Pigment Blue 60, 64;
- Isoindolinpigmente:  
C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139; 25
- Isoindolinonpigmente:  
C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173;
- Isoviolanthronpigmente:  
C.I. Pigment Violet 31; 30
- Perinonpigmente:  
C.I. Pigment Orange 43; C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente:  
C.I. Pigment Black 31; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190, 224; C.I. Pigment Violet 29; Pyranthronpigmente: 35
- C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216;
- Triphenylmethanpigmente:  
C.I. Pigment Blue 61, 62;
- Metallkomplexe:  
C.I. Pigment Red 48; 2, 52 : 2. 40

Als Substrat sind für die erfindungsgemäßen Glanzpigmente silikatische Plättchen bevorzugt, besonders helle bzw. weiße Glimmer, ganz besonders Schuppen von naß vermahlenem Muskovit. Selbstverständlich sind auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit, Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen geeignet.

Die Substratteilchen sind vorzugsweise mit Metalloxid beschichtet. Sie zeigen dann deutlich verstärkte Interferenzfarben und eignen sich besonders zur Herstellung von "two-tone"-Pigmenten, die in applizierter Form je nach Belichtungs- bzw. Betrachtungswinkel entweder die Interferenzfarbe des Substrats oder die Absorptionsfarbe des organischen Pigments zeigen. 45

Für die Metalloxidbeschichtung sind die üblichen, hochbrechenden, farblosen oder farbigen Metalloxide wie Eisen(III)oxid, Chrom(III)oxid, Titan-, Zirkon- und Zinndioxid sowie deren Mischungen geeignet. Die Substrate können dabei sowohl mit nur einer als auch mit mehreren unterschiedlichen Metalloxidschichten belegt sein. 50

Die Herstellung der metalloxidbeschichteten Substrate ist allgemein bekannt. Metalloxid-, im wesentlichen titandioxidbeschichtete Glimmerpigmente sind auch im Handel unter den Namen Iriodin® (E. Merck, Darmstadt), Flonac® (Kemira Oy, Pori, Finnland) und Mearlin® (Mearl Corporation, New York) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente enthalten in der Regel 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% organisches Pigment, bezogen auf das anorganische Substrat. 55

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente zeichnen sich durch gute Anwendungseigenschaften wie hohen Glanz, Farbtonreinheit, interessante Farbeffekte, verbessertes Deckvermögen und gute Echtheiten aus. Wenn Absorptionsfarbe des aufgetragenen organischen Pigments und Interferenzfarbe des anorganischen Substrats voneinander abweichen, werden interessante two-tone-Pigmente erhalten. Stimmen die beiden Farbtöne dagegen überein, ergeben sich besonders hochglänzende, farbintensive, einfarbige Pigmente. 60

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Glanzpigmente wird die unterschiedliche Löslichkeit der organischen Pigmente in verschiedenen Lösungsmitteln ausgenutzt.

Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man das organische Pigment zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel (I) löst und dann die Substratteilchen in der entstandenen Lösung dispergiert. Umgekehrt kann man jedoch auch erst die Substratteilchen in dem Lösungsmittel (I) dispergieren und dann das organische Pigment zugeben und lösen. Durch Mischen mit einem geeigneten zweiten Lösungsmittel (II) setzt man anschließend die Löslichkeit des organischen Pigments so stark herab, daß es sich auf den als Kristallisationskeimen 65

dienenden Substratteilchen abscheidet.

Als Lösungsmittel (I) eignen sich alle Lösungsmittel, in denen das organische Pigment unzerstört löslich ist und das anorganische Substrat ungelöst bleibt. Geeignet sind sowohl anorganische als auch organische Lösungsmittel, die polar sind. Es können sowohl protische als auch aprotische Lösungsmittel verwendet werden.

Bevorzugt sind z. B. Phenol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid. Besonders bevorzugt sind, insbesondere konzentrierte, Säuren wie Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluor- und Trichloressigsäure und Benzoesäure. Selbstverständlich können auch deren Mischungen eingesetzt werden.

Je nach dem Lösevermögen des verwendeten Lösungsmittels und der Löslichkeit des organischen Pigments muß deren Mischung zur Lösung des Pigments erhitzt werden oder nicht. In der Regel reichen Temperaturen bis 200°C aus. Dient konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel, reicht üblicherweise Raumtemperatur aus.

Als Lösungsmittel (II) eignen sich alle Lösungsmittel, die sich mit dem ersten Lösungsmittel mischen und die Löslichkeit des organischen Pigments so stark herabsetzen, daß es vollständig oder nahezu vollständig auf dem anorganischen Substrat abgeschieden wird. In Frage kommen auch hier sowohl anorganische als auch organische Lösungsmittel. Bevorzugt sind zum Beispiel Wasser und Alkohole, wie Methanol und Ethanol.

Man geht üblicherweise so vor, daß man entweder das Lösungsmittel (II) langsam zu der Dispersion des anorganischen Substrats zutropft oder die Dispersion in dieses Lösungsmittel eingießt. Dabei kann Kühlung erforderlich sein.

Die Isolierung des beschichteten Pigments kann anschließend in üblicher Weise durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erfolgen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die neuen Glanzpigmente über das ganze Farbspektrum vorteilhaft hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungszwecken wie zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

#### Beispiele

Herstellung von mit organischen Pigmenten belegten, titandioxidbeschichteten Glimmerpigmenten.

#### Beispiel 1 bis 16

p g des organischen Pigments P wurden in l<sub>1</sub> g des Lösungsmittels (I) bei T °C gelöst. Dann wurden 100 g TiO<sub>2</sub>-beschichtetes Glimmerpigment als Substrat X in dieser Lösung 2 bis 5 min dispergiert. Die erhaltene Suspension wurde anschließend unter Rühren zu l<sub>2</sub> g des Lösungsmittels (II) gegeben. Das so beschichtete Pigment wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Prüfung der erhaltenen Pigmente erfolgte durch Abrakeln ihrer 10 gew.-%igen Lacke (handelsüblicher Polyester-CAB-Lack) auf Karton.

Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Bsp.	p g	organisches Pigment P	l <sub>1</sub> g	Lösungs- mittel I	T [°C]	Substrat X	l <sub>2</sub> kg	Lösungs- mittel II	Farbflop des in Lack applizier- ten Pigments
1	0,8	P. Red 260 (Isoindolin)	400	Phenol	170	Iriodin® 9225 Rutil Perlblau WR (Merck)	2,8	Ethanol	blau → rot
2	1,0	P. Yellow 108 (Anthra- pyrimidin)	500	Schwefel- säure, 96 gew.-%ig	25	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	2,0	Wassera)	rot → gelb
3	1,0	P. Yellow 108	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9225 Rutil Perlblau WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	blau → gelb
4	1,0	P. Blue 60 (Indanthron)	500	Schwefel- säure, 96 Gw.-%	25	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	rot → blau
5	0,8	P. Violet 19 (Chinacridon)	500	Poly- phosphor- säure, 100 Gew.-%	195	Iriodin 9235 Rutil Perlgrün WRb)	0,5 1,5	Wasser + Eis	grün → rot- violett
6	0,75	P. Red 251 (Pyrazolo- chinazolon)	800	Trichlor- essigsäure, 100 Gew.-%	150	Iriodin 9205 Rutil Brillantgelb WR	3,0	Wasser	gelb → rot
7	1,0	P. Red 177 (Anthra- chinon)	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9205 Rutil Brillantgelb WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	gelb → rot
8	2,0	P. Yellow 139 (Isoindolin)	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9225 Rutil Perlblau WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	blau → gelb

Bsp.	p g	organisches Pigment P	l <sub>1</sub> g	Lösungs- mittel I	T [°C]	Substrat X	l <sub>2</sub> kg	Lösungs- mittel II	Farbflop des in Lack applizier- ten Pigments
9	2,0	P. Yellow 24 (Flavanthron)	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	rot → gelb
10	0,8	P. Yellow 154 (Benz- imidazolone)	250	N-Methyl- pyrrolidon	150	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	0,5 1,5	Wasser + Eis <sup>a)</sup>	rot → gelb
11	0,5	P. Violet 23 (Dioxazin)	400	Ameisen- säure, 100 Gew.-%	85	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	2,5 0,5	Wasser + Eis	rot → violett
12	0,5	P. Violet 29 (Perylen)	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9235 Rutil Perigrün WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	grün → violett
13	0,6	P. Red 224 (Perylen)	500	Schwefel- säure, 96 Gew.-%	25	Iriodin 9235 Rutil Perigrün WR	1,0 1,0	Wasser + Eis	grün → rot
14	0,5	P. Orange 67 (Pyrazol- chinazolone)	250	Trifluor- essigsäure, 100 Gew.-%	25	Iriodin 9225 Rutil Perlblau WR	1,5	Wasser	blau → orange
15	0,4	P. Yellow 12 (Diarylgelb)	250	Dimethyl- sulfoxid	150	Iriodin 9219 Rutil Perillila WR	2,0 0,5	Wasser + Eis	violett → gelb
16	0,5	P. Blue 62 (Triaryl- methan)	200	Dimethyl- sulfoxid	170	Iriodin 9215 Rutil Perlrot WR	2,0 1,0	Wasser + Eis	rot → blau

a) Wasser wurde unter Eiskühlung bei 10-15°C in 60 min zugetropt

b) 50 g Substrat wurden eingesetzt

## Patentansprüche

1. Glanzpigmente auf Basis mit organischen Pigmenten beschichteter, plättchenförmiger Substrate, bei denen das organische Pigment direkt auf die Substratoberfläche aufgebracht ist, wobei als organische Pigmente Phthalocyanine, Metallphthalocyanine und Thioindigoverbindungen ausgeschlossen sind. 5
2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, die als organische Pigmente Monoazo-, Disazo-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Pyranthron-, Triphenylmethanpigmente oder deren Metallkomplexe enthalten.
3. Glanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, die als organische Pigmente Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron- oder Isoindolinpigmente enthalten. 10
4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen das Substrat aus metalloxidbeschichteten, silikatischen Plättchen besteht.
5. Verfahren zur Herstellung der Glanzpigmente gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratteilchen in einer Lösung des organischen Pigments dispergiert und dieses anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels, in dem das organische Pigment weitgehend unlöslich ist, direkt auf die Oberfläche der Substratteilchen auffällt. 15
6. Verwendung der Glanzpigmente gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -